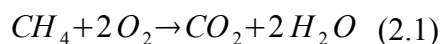


2. CALCOLO DELL'ANIDRIDE CARBONICA NEI GAS DI SCARICO

E' noto che la combustione di un combustibile fossile produce anidride carbonica (CO_2), rinvenibile dunque nei prodotti della combustione. Nella realtà ingegneristica, la quantità di CO_2 prodotta da un impianto termico è un dato che lo caratterizza, assumendo tanta più importanza quanto è più grande è la taglia dell'impianto stesso. E' necessario dunque riuscire a calcolare la percentuale volumetrica di CO_2 nei gas di scarico¹, note le caratteristiche del combustibile e le modalità con cui avviene la combustione.

2.1 Combustione stechiometrica con assenza di incombusti

Il primo caso esaminato è quello della combustione ideale, ovvero stechiometrica e che non provochi la formazione di incombusti². Lo scopo è quello di calcolare la percentuale volumetrica di CO_2 nei gas combusti, la quale verrà indicata con $[CO_2]$. A titolo di esempio, consideriamo la combustione del metano.



Questa notazione sta ad indicare quali sono state le specie chimiche coinvolte nella combustione; tuttavia pur essendo l' O_2 la specie che funge da comburente, la combustione è avvenuta con aria, contenente ovviamente ossigeno. Nell'aria tuttavia è presente anche N_2 ³, il quale pur non partecipando alla combustione (è un inerte) sarà rinvenibile comunque nei gas di scarico. Pertanto, siccome lo scopo è quello di calcolare la $[CO_2]$ nei gas di scarico, si deve necessariamente tenere in conto la presenza dello N_2 . Essa può essere valutata in maniera molto semplice: ragionando sui volumi, la (2.1) ci indica che in condizioni stechiometriche per ogni $kmol$ di CH_4 ne sono necessarie 2 di O_2 . Ricordando che il rapporto tra le moli è uguale a quello tra i volumi, si assume che in un Nm^3 di aria:

$$\begin{aligned} V_{(N_2)} &= 0.79 Nm^3 \\ V_{(O_2)} &= 0.21 Nm^3 \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \frac{V_{(N_2)}}{V_{(O_2)}} = \frac{0.79}{0.21} = 3.76$$

Essendo le $kmol$ di ossigeno comburente pari a 2, le corrispondenti $kmol$ di N_2 sono ovviamente $2 \cdot 3.76$. Pertanto i corrispondenti Nm^3 di N_2 sono:

$$V_{(N_2)} = 2 \times 3.76 \times 22.4 \approx 168.5 Nm^3$$

Come già detto, l' N_2 è un inerte e quindi non partecipa alla combustione, pertanto questi $168.5 Nm^3$ di N_2 faranno parte dei gas di scarico.

Chiarito ciò, la percentuale volumetrica di anidride carbonica nei gas di scarico è calcolabile come segue:

-
- 1 La percentuale volumetrica di una qualsiasi specie chimica A in una miscela è definita come il volume di A diviso per il volume dell'intera miscela; essa si indica con $[A]$.
 - 2 Come già spiegato, il fatto che la combustione avvenga in maniera stechiometrica non ha alcuna correlazione con il miscelamento tra comburente e combustibile. Anche se tra questi ultimi il dosaggio è stechiometrico, solo un miscelamento efficiente assicurerà che la combustione verrà comunicata a tutte le molecole di combustibile, scongiurando così la presenza di incombusti.
 - 3 L'azoto è oltremodo la specie presente in quantità maggiore, circa il 79 % in volume.

$$[CO_2]_{max} = \frac{V_{(CO_2)}}{V_{gas}} = \frac{V_{(CO_2)}}{(V_{(CO_2)} + V_{(H_2O)} + V_{(N_2)})} \quad (2.2)$$

Il pedice “max” sta a significare che in condizioni stechiometriche e in assenza di incombusti, la massima quantità di anidride carbonica rinvenibile allo scarico è espressa dalla (2.2). V_{gas} è il volume complessivo dei gas combusti, dato dalla somma dei volumi di CO_2 , N_2 e H_2O . Dalla 2.1 si vede che $V_{CO_2} = 22.4 \text{ Nm}^3$, $V_{H_2O} = 44.8 \text{ Nm}^3$ e per quanto detto $V_{N_2} = 168.5 \text{ Nm}^3$. Si noti che queste ultime quantità sono espresse in maniera assoluta, mentre $[CO_2]_{max}$ è una percentuale, vale a dire è una concentrazione⁴. Sostituendo i valori si ottiene che:

$$[CO_2]_{max} = \frac{22.4}{(22.4 \times (1 + 2 + 7.52))} = 0.095 = 9.5 \%$$

Spesso la $[CO_2]_{max}$ viene espressa “su base secca”, cioè senza considerare la quantità di vapore allo scarico. In tal caso:

$$[CO_2]_{max} = \frac{V_{(CO_2)}}{V_{gas}} = \frac{V_{(CO_2)}}{(V_{(CO_2)} + V_{(N_2)})} = \frac{1}{(1 + 7.52)} = 0.117 = 11.7 \% \quad (2.3)$$

La (2.3) oltremodo conferma quanto detto prima a proposito di $[CO_2]_{max}$ come percentuale e non come quantità assoluta; effettuando lo stesso calcolo su un volume di gas minore (cioè trascurando il contributo del vapore), la CO_2 risulterà meno diluita e quindi percentualmente più elevata.

2.2 Combustione con un dato eccesso d'aria

Nel caso in cui la combustione avvenga con quantità d'aria superiori a quella stechiometrica, il calcolo della $[CO_2]$ si articola in maniera analoga a quanto visto nel paragrafo precedente. Si intuisce che una maggiore quantità d'aria di combustione implicherà una maggiore quantità di azoto nei gas di scarico e quindi un valore di $[CO_2]$ più basso (perchè si ha una maggiore diluizione). C'è da sottolineare che essendo l'aria superiore alla quantità stechiometrica, non tutto l' O_2 parteciperà alla combustione, ma appunto solo la quantità stechiometrica; pertanto nei gas di scarico ci sarà anche una certa quantità di O_2 che non è stata coinvolta nella combustione, in quanto in eccesso rispetto a quella stechiometrica.

Continuando a fare riferimento alla combustione del metano, si supponga che essa avvenga con un eccesso d'aria $e=15\%$. Le quantità in gioco (in termini assoluti) allo scarico sono le seguenti:

$$\begin{aligned} V_{(CO_2)} &= 22.4 \text{ Nm}^3 \\ V_{(H_2O)} &= 44.8 \text{ Nm}^3 \\ V_{(N_2)} &= 22.4 \times (7.52 + e \times 7.52) = 22.4 \times 1.15 \times 7.52 = 193.76 \text{ Nm}^3 \\ V_{(O_2)} &= 22.4 \times 2 \times e = 6.72 \text{ Nm}^3 \end{aligned}$$

Su base umida (che tiene conto del contributo del vapore), la percentuale volumetrica di anidride carbonica nei gas è calcolabile ancora con la (2.2)

⁴ ... relativa all'intero volume di gas allo scarico.

$$[CO_2] = \frac{V_{(CO_2)}}{(V_{gas})} = \frac{V_{(CO_2)}}{(V_{(CO_2)} + V_{(H_2O)} + V_{(N_2)} + V_{(O_2)})} = \frac{22.4}{(22.4 \times (1 + 2 + 8.65 + 0.3))} = 0.084 = 8.4\%$$

Applicando la (2.3) si calcola la percentuale di CO_2 su base secca:

$$[CO_2] = 0.10 = 10\%$$

2.3 Combustibili liquidi

Nel caso di combustibili liquidi, il calcolo della $[CO_2]_{max}$ è diverso rispetto al caso precedente di combustibili gassosi. Come è noto, i combustibili liquidi vengono caratterizzati dal rapporto C/H e dalle percentuali in massa (o in volume) di altre eventuali specie chimiche componenti. Si assegni ad esempio un combustibile con le seguenti caratteristiche:

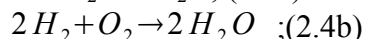
$$C/H = 7$$

$$\%S = 3 ; \%H_2O = 0.1^5$$

Si ricava immediatamente che $H = 12\%$, $C = 84\%$.

Si supponga ora di voler calcolare la $[CO_2]_{max}$ per questo combustibile, supponendo che la combustione sia stechiometrica e che non produca incombusti.

Si considerino rispettivamente le reazioni di ossidazione di C , H_2 ed S viste nella Lez.1



Partiamo dalla reazione 2.4a: se assumiamo come unità di misura delle quantità in gioco le kmol, è facile osservare che ad 1 $kmol_C$ corrisponde una $kmol_{CO_2}$.

$$1 kmol_C \rightarrow 1 kmol_{(CO_2)} \quad (2.5)$$

Convertiamo le $kmol_C$ in kg_C e le $kmol_{CO_2}$ in $Nm^3_{CO_2}$; essendo che:

$$m = n \times (M) \quad ^6$$

$$\text{allora } kg_C = 1 kmol_C \times (M)_C = 12 \quad .$$

$$\text{Pertanto } 1 kg_C = 1 \frac{kmol_{(CO_2)}}{12} \quad .$$

Essendo che $1 kmol = 22.4 Nm^3$, la (2.5) può essere scritta come:

$$1 kg_C \rightarrow \left(\frac{22.41}{12} \right) Nm^3_{(CO_2)} = 1.87 Nm^3_{(CO_2)} \rightarrow Nm^3_{(CO_2)} / kg_C = 1.87$$

Abbiamo ricavato che ad ogni chilogrammo di carbonio bruciato corrispondono $1.87 Nm^3_{CO_2}$.

Anche in questo caso bisogna tener conto del contributo dell'azoto, il quale come si ricorderà non

⁵ Frazioni massiche

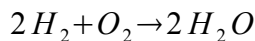
⁶ m = massa [kg] , n = numero di moli [kmol], (M) = peso molecolare [kg/kmol]

partecipa alla combustione ma fa parte comunque dei gas di scarico. Si procede in maniera del tutto uguale a quanto fatto per i combustibili gassosi; infatti, riferendosi sempre alla 2.4a, le moli di azoto coinvolte sono pari a 3.76 volte quelle dell'ossigeno (come spiegato nel paragrafo precedente). Ciò vuol dire che:

$$1 \text{ kg}_C \rightarrow 1.87 \text{ Nm}^3_{(O_2)} = 1.87 \times 3.76 \text{ Nm}^3_{(N_2)} = 7.03 \text{ Nm}^3_{(N_2)} \quad \text{In breve:}$$

$$\frac{\text{Nm}^3_{(N_2)}}{\text{kg}_C} = 7.03$$

Si passi ora alla reazione 2.4b (reazione di ossidazione dell'idrogeno).



In essa a 2 $\text{kmol}_{(H_2)}$ corrispondono 2 $\text{kmol}_{(H_2O)}$; procedendo allo stesso modo della reazione precedente, si ricava che:

$$1 \text{ kg}_{(H_2)} \rightarrow 2 \times \left(\frac{22.4}{2 \times M_{H_2}} \right) \text{ Nm}^3_{(H_2O)} = \frac{2 \times 22.4}{4} \text{ Nm}^3_{(H_2O)} = 11.2 \text{ Nm}^3_{(H_2O)} \quad \text{quindi}$$

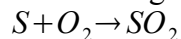
$$\frac{\text{Nm}^3_{(H_2O)}}{\text{kg}_{(H_2)}} = 11.2$$

Anche in questo caso verrà tenuto conto dell'azoto presente nell'aria di combustione, pertanto:

$$1 \text{ kg}_{(H_2)} \rightarrow \frac{22.4 \times 3.76}{4} \text{ Nm}^3_{(N_2)} = 21.06 \text{ Nm}^3_{(N_2)} \quad \text{Si avrà dunque che}$$

$$\frac{\text{Nm}^3_{(N_2)}}{\text{kg}_{(H_2)}} = 21.06$$

In maniera uguale si procede per lo zolfo, per il quale si scriveranno direttamente i risultati:



$$\frac{\text{Nm}^3_{(SO_2)}}{\text{kg}_S} = 0.7$$

$$\frac{\text{Nm}^3_{(N_2)}}{\text{kg}_S} = 2.63$$

Infine per quanto riguarda l'acqua, basterà convertire le kmol in kg per ottenere che:

$$\frac{\text{Nm}^3_{(H_2O)}}{\text{kg}_{(H_2O)}} = 1.244$$

Relativamente a ciascun kg di ciascun componente sono stati dunque ricavati i contributi in Nm^3 di CO_2 , N_2 , SO_2 e acqua nei gas di scarico; note le percentuali in massa di ciascun componente è possibile ricavare gli stessi contributi per kg di combustibile. Infatti:

$$\frac{\text{Nm}^3_{(CO_2)}}{\text{kg}_{FUEL}} = \left(\frac{\text{kg}_C}{\text{kg}_{FUEL}} \right) \times \left(\frac{\text{Nm}^3_{(CO_2)}}{\text{kg}_C} \right) = 0.84 \times 1.87 = 1.567$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{Nm^3_{(H_2O)}}{kg_{FUEL}}\right) &= \left(\frac{kg_{(H_2)}}{kg_{(FUEL)}}\right) \times \left(\frac{Nm^3_{(H_2O)}}{kg_{(H_2)}}\right) + \left(\frac{kg_{(H_2O)}}{kg_{(FUEL)}}\right) \times \left(\frac{Nm^3_{(H_2O)}}{kg_{(H_2O)}}\right) = 0.12 \times 11.2 + 0.001 \times 1.244 = 1.345 \\
\frac{Nm^3_{(SO_2)}}{kg_{FUEL}} &= \left(\frac{kg_S}{kg_{FUEL}}\right) \times \left(\frac{Nm^3_{(SO_2)}}{kg_S}\right) = 0.039 \times 0.7 \\
\frac{Nm^3_{(N_2)}}{kg_{FUEL}} &= \left(\frac{kg_C}{kg_{FUEL}}\right) \times \left(\frac{Nm^3_{(N_2)}}{kg_C}\right) + \left(\frac{kg_S}{kg_{FUEL}}\right) \times \left(\frac{Nm^3_{(N_2)}}{kg_S}\right) + \left(\frac{kg_{(H_2)}}{kg_{FUEL}}\right) \times \left(\frac{Nm^3_{(N_2)}}{kg_{(H_2)}}\right) = \\
&= 0.84 \times 7.03 + 0.12 \times 21.06 + 0.039 \times 2.63 = 8.54
\end{aligned}$$

La $[CO_2]_{max}$ può essere ancora calcolata con la (2.2), con la differenza che invece dei volumi delle singole specie, compariranno i volumi rispetto ai kilogrammi di combustibile.

$$[CO_2]_{max} = \frac{1.567}{(1.567 + 1.345 + 0.027 + 8.54)} = 0.087 = 8.7 \%$$

Su base secca invece si ricava che:

$$[CO_2]_{max} = 0.15 = 15 \%$$

Molto spesso, è utile indicare la concentrazione di ossigeno nei gas combusti; anche questo parametro, insieme alla concentrazione di anidride carbonica appena vista, rappresenta una grandezza importante che caratterizza il funzionamento di un impianto. Il calcolo di $[O_2]$ viene effettuato alla stessa maniera di quanto già fatto per la CO_2 ; è chiaro che il calcolo dell'ossigeno nei gas combusti ha senso solo quando la combustione avviene con eccesso d'aria. Si ricorda infatti che mentre nel caso di combustione stechiometrica l'ossigeno comburente partecipa completamente alla combustione, nel caso di eccesso d'aria ci sarà una certa aliquota di esso che non vi partecipa e che è quindi rinvenibile allo scarico. Si prenda come esempio la combustione del metano, già vista nel paragrafo 2.2 ($e=15\%$). Si ha che:

$$[O_2] = \frac{V_{(O_2)}}{(V_{gas})} = \frac{V_{(O_2)}}{(V_{(CO_2)} + V_{(H_2O)} + V_{(N_2)} + V_{(O_2)})} = \frac{0.3}{(1 + 2 + 8.65 + 0.3)} = 0.025 = 2,5 \%$$

2.4. Indice d'aria (II)

Si ricorda che l'indice d'aria λ è espresso come segue:

$$\lambda = \frac{\alpha_{REALE}}{\alpha_{STECIOMETRICO}}$$

In condizioni prossime allo stechiometrico ($\lambda \equiv 1$) l'indice d'aria è esprimibile con una relazione approssimata:

$$\lambda = \frac{[CO_2]_{max}}{[CO_2]} \quad (2.6)$$

Se è nota la concentrazione effettiva su base secca, cioè $[CO_2]^7$, la (2.6) permette di conoscere

⁷ $[CO_2]$ può essere calcolato con un analizzatore posto nei fumi

$[CO_2]_{max}$.

λ può essere scritto anche in funzione della concentrazione di ossigeno allo scarico, $[O_2]$ ⁸:

$$\lambda = \frac{21}{(21 - [O_2])} \quad (2.7)$$

Dalla (2.7) è immediato capire che nel caso di combustione con eccesso d'aria nullo, essendo allo scarico $[O_2]=0$, si ha $\lambda = 1$.

Un'espressione più precisa di λ mette in relazione quest'ultimo sia con $[CO_2]$ che con $[O_2]$:

$$\lambda = \frac{(100 - [CO_2] - [O_2])}{(100 - [CO_2] - 4.76 \times [O_2])} \quad (2.8)$$

Per spiegare da dove nasce questa relazione, si supponga che $[N_2]$ sia proporzionale a λ , mentre $[O_2]$ a $\lambda - 1$. Pertanto si ha che:

$$\frac{[O_2]}{[N_2]} = \frac{(\lambda - 1)}{\lambda} \times \left(\frac{21}{79}\right) = \frac{(21\lambda - 21)}{(79\lambda)} = \frac{21}{79} - \frac{21}{(79\lambda)} \quad (2.9)$$

Ricavando λ dalla (2.9) si ottiene:

$$\lambda = \frac{(21[N_2])}{(21[N_2] - 79[O_2])} = \frac{[N_2]}{([N_2] - 3.76[O_2])}$$

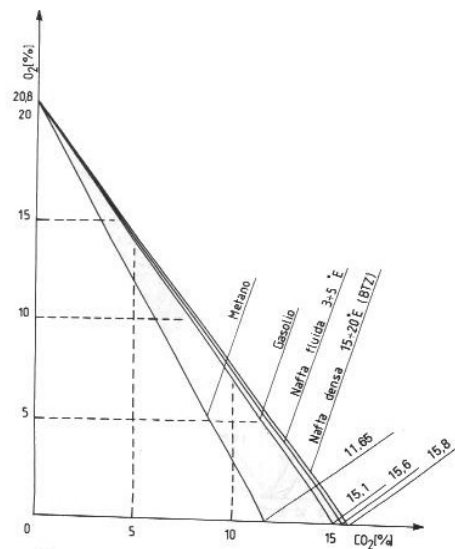
Nelle ipotesi fatte, lo scarico è composto solo da N_2 , O_2 e CO_2 , pertanto in termini percentuali vale che:

$$[O_2] + [N_2] + [CO_2] = 100 \rightarrow [N_2] = 100 - [CO_2] - [O_2] \quad (2.10)$$

Sostituendo la (2.10) nella (2.9) si ottiene proprio la (2.8).

Quanto detto finora è riassunto nei diagrammi di *Ostwald*, che sono caratteristici di ciascun combustibile.

⁸ Nei grossi impianti gli analizzatori misurano spesso $[O_2]$



In genere la zona a sinistra è quella che esprime le condizioni di lavoro più frequenti (piccoli eccessi d'aria, $[CO]$ compresa tra lo 0 e 1%, $[CO_2]$ molto vicina alla $[CO_2]_{\max}$

ESERCIZI

1. Relativamente all'esempio del paragrafo 2.3, si calcoli la $[CO_2]$ nel caso di eccesso d'aria pari al 20%
2. Si consideri un impianto che produce 750 MW termici e si supponga che in esso venga bruciato un combustibile liquido avente le seguenti caratteristiche:

$$C/H = 7$$

$$\%S = 4$$

$$H_f = 10000 \text{ kcal/kg}$$

Si calcoli la CO_2 prodotta in un anno.